

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128337

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C08F220/36
A61K 7/00
A61K 7/11
C08F220/06
C08F220/60

(21)Application number : 04-305068

(71)Applicant : GOOU KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 15.10.1992

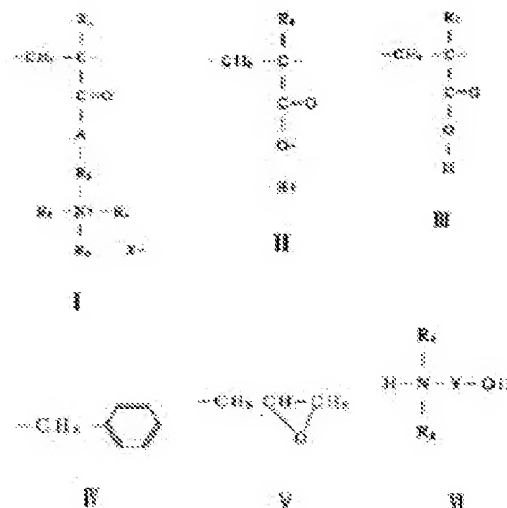
(72)Inventor : YAMAMOTO KOJI
MORI KIYOHARU

(54) RESIN FOR HAIRDRESSING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin exhibiting neither stickiness nor flaking and having improved antistatic properties, smoothness, and setting strength by selecting a resin comprising specific four kinds of repeating units.

CONSTITUTION: The resin comprises 10-30mol% quaternarily cationized repeating units (A) of formula, 5-3mol% the sum of anionized repeating units (B) of formula II and carboxylated repeating units (C) of formula III wherein R1, R3, R4, R6, and R7 are each CH3; R2 is 2-4C alkylene; R5 is R3-CH2CH2OH, a group of formula IV or V, etc.; A is 0 or NH; and X is Br, Cl, I, CH3SO4, etc.; B is Na, K, Li, NH4, or a group of formula IV wherein R8 and R9 are each H or -Y-OH wherein Y is 2-7C linear or branched alkylene, etc.), and 40-85mol% other repeating units (D) in molar ratios of A/(B+C) and (B+C)/B of (100:100)-(100:50) and (100:85)-(100:30), respectively.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

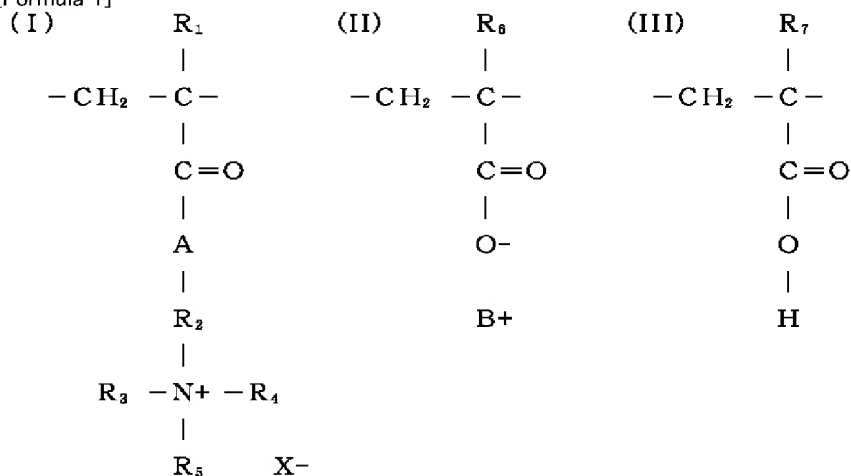
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

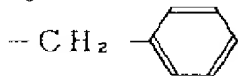
[Claim(s)]

[Claim 1]Repeating unit A which is shown by following general formula (I) and which was formed into the fourth class cation, It consists of repeating unit C and other repeating unit D which have anion-ized repeating unit B which is shown by general formula (II), and a carboxyl group shown by general formula (III), 10-30-mol % and repeating unit B and repeating unit C for said repeating unit A total of five -30-mol %, repeating unit D -- 40-85-mol % -- containing respectively -- and mole fraction [mol %/(mol [of mol %+ repeating unit C of repeating unit B] %) of repeating unit A] - (100/100) (100/50). Resin for hairdressing whose mole fraction [mol [of mol % / repeating unit B of mol %+ repeating unit C of repeating unit B] %) is 100/(85)-100/(30).

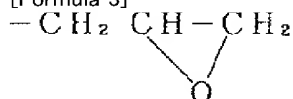
[Formula 1]



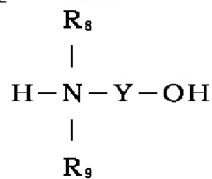
[H or CH₃, and R₂ among a formula R₁, R₆, and R₇ The alkylene group of CH₂ - C₄H₈, The basis the alkyl group of CH₃ - C₄H₉ and R₅ are indicated to be for R₃ and R₄ by the alkyl group of CH₃ - C₄H₉, -CH₂CH₂OH, following ** 2, and ** 3, [Formula 2]



[Formula 3]

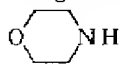


-CH₂H (OH) CCH₃ or -CH₂C(OH) HCH₂(OCH₂CH₂)_n OH. As for O or NH, and X, in (however, the integer of n= 1-9), and A, Br, Cl, I,



CH₃SO₄ or C₂H₅SO₄, and B are Na, K, Li, and NH₄.

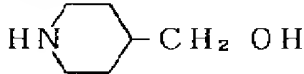
however -- what is different even when R₈ and R₉ are the same may be used -- H -- or - [Y-OH and] The basis shown by the straight chain or the branched chain alkylene group, following ** 4, ** 5, ** 6, ** 7, and ** 8 by which Y was replaced with the straight chain of CH₂ - C₇H₁₄, branched chain alkylene group, or at least one hydroxymethyl group, [Formula 4]



[Formula 5]



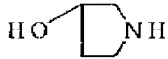
[Formula 6]



[Formula 7]



[Formula 8]



They are H_3CNH_3 or $\text{H}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$.]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention demonstrates the outstanding hairdressing effect, is soap-free and relates to the water-soluble resin for dipolar ion system hairdressing which forms aerosol form.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally as resin for hairdressing, the mixture of resin of the Nonion system, a cation system, and a dipolar ion system and those resin is used conventionally. However, conventional resin should not necessarily be satisfied fully.

[0003]A polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl methyl ether, etc. are known as Nonion system resin. The formation film of the former is hard before moisture absorption, if it absorbs moisture, it will become flexible suddenly, and there is a fault, such as starting blocking high, and the influence of the latter of humidity is more remarkable than the former.

[0004]As anionic system resin, the copolymer resin which makes acrylic acid (meta) etc. an ionic group is known, and there are what is easy to be influenced by humidity, and a thing seldom influenced by humidity. These resin has the weak compatibility over hair, since the hairdressing effect is increased and it is necessary to harden a formation film, it is easy to cause a flaking phenomenon and there is a fault, like smooth nature is missing.

[0005]As cation system resin, cation-ized cellulose, vinyl pyrrolidone / dimethylaminoethyl methacrylate copolymer cation ghost, polydimethyl allyl ammoniumchloride, etc. are known. There is a fault, such as being easy to be influenced by humidity, producing the fall of smeariness and setting ability, and producing the solidification by deposition by the shampoo at the time of a shampoo (anionic system), although these resin has the compatibility stronger than Nonion system resin and anionic system resin over hair and it also has antistatic property.

[0006]As dipolar ion system resin, octylacrylamide / butylamino ethyl methacrylate / (meta) acrylic acid / (meta) acrylic ester copolymer, The monochloroacetic acid both sexes ghost of other dialkylamino ethyl methacrylate / butyl methacrylate/and nonionic monomer copolymer, etc. are known. Although these resin has the strong compatibility over hair, there are few problems of garbage dust etc., such as adhesion and a tangle of hair, compared with Nonion system resin or anionic system resin and hygroscopicity is smaller than Nonion system resin and cation system resin, there is a fault, such as the setting ability under high humidity being insufficient, and being. About the mixture system of the above-mentioned resin, although it is possible to combine so that the fault of each resin may be filled up to some extent, the problem which retreats the strong point of each resin on the other hand arises. There is a fault of insolubilizing the mixture of anionic system resin and cation system resin in many cases for opposite ionicity, the setting ability under high humidity declining, since the hygroscopicity of cation system resin is large, and the compatibility over hair also falling. The strong point of each resin not only retreats, but the actual condition is that a fault is not filled up, either although the mixture of anionic system resin and dipolar ion system resin is satisfactory in compatibility.

[0007]Although there are some which it is soap-free and form aerosol form into said resin about an aerosol form formation constituent, Much resin blends frothing agents, such as various surface-active agents and (or) nonionic cellulose, is making aerosol form form, and is reducing the performance of resin for hairdressing. In the aforementioned case, in the bottom especially of high humidity, problems, like by the hygroscopicity of frothing agents, such as a surface-active agent, setting ability declines and adhesiveness becomes large are.

[0008]

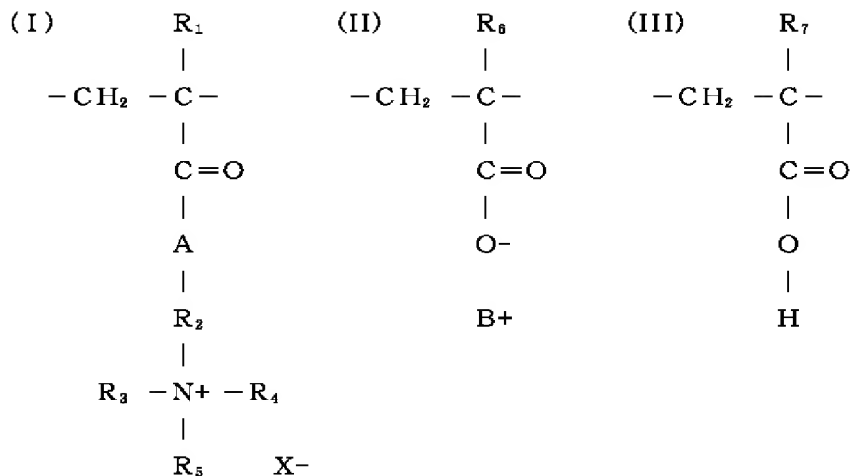
[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention demonstrates the setting ability which does not have adhesion and a flaking, was excellent in smooth nature and antistatic property, and was excellent under an elevated temperature and high humidity, moreover, is soap-free and there is in providing the resin for hairdressing which forms aerosol form.

[0009]

[Means for Solving the Problem and its Function]Repeating unit A resin for hairdressing concerning this invention is indicated to be by following general formula (I) and which was formed into the fourth class cation, It consists of repeating unit C and other repeating unit D which have anion-ized repeating unit B which is shown by general formula (II), and a carboxyl group shown by general formula (III), 10-30-mol % and repeating unit B and repeating unit C for said repeating unit A A total of five -30-mol %, repeating unit D -- 40-85-mol % -- containing respectively -- and mole fraction {mol %/(mol [of mol %+ repeating unit C of repeating unit B] %)} of repeating unit A - (100/100) (100/50). Mole fraction {mol [of mol % / repeating unit B of mol %+ repeating unit C of repeating unit B] %} is 100/(85)-100/(30).

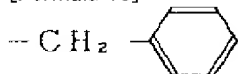
[0010]

[Formula 9]



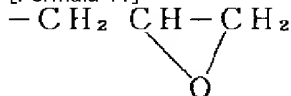
[0011][H or CH₃, and R₂ among a formula R₁, R₆, and R₇ The alkylene group of CH₂ - C₄H₈, The basis the alkyl group of CH₃ - C₄H₉ and R₅ are indicated to be for R₃ and R₄ by the alkyl group of CH₃ - C₄H₉, -CH₂CH₂OH, following ** 10, and ** 11, [0012]

[Formula 10]

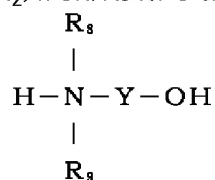


[0013]

[Formula 11]



[0014]- CH₂H (OH) CCH₃ or -CH₂C(OH) HCH₂(OCH₂CH₂)_n OH. As for O or NH, and X, in (however, an integer of n= 1-9), and A, Br,



Cl, I, CH₃SO₄ or C₂H₅SO₄, and B are Na, K, Li, and NH₄.

however -- what is different even when R₈ and R₉ are the same may be used -- H -- or - [Y-OH and] A basis shown by a straight chain or a branched chain alkylene group, following ** 12, ** 13, ** 14, ** 15, and ** 16 by which Y was replaced with a straight chain of CH₂ - C₇H₁₄, branched chain alkylene group, or at least one hydroxymethyl group, [0015]

[Formula 12]



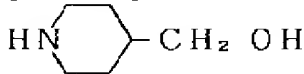
[0016]

[Formula 13]



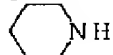
[0017]

[Formula 14]



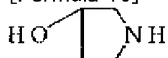
[0018]

[Formula 15]



[0019]

[Formula 16]

[0020] They are H_3CNH_3 or $\text{H}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$.

[0021] How to perform formation of the fourth class cation, and anion-ization after the above-mentioned dipolar ion system resin carries out copolymerization of the monomer corresponding to each repeating unit, How to perform other monomers and copolymerization for each monomer formation of the fourth class cation, and after anion-izing, A monomer after formation of the fourth class cation, a monomer which is not denaturalized [which is not anion-ized], After carrying out copolymerization of the other monomers, it can obtain by method of performing anion-ization, monomer after anion-izing, a method of performing the fourth class cation-ization, after carrying out copolymerization of a monomer which is not denaturalized [which is not formed into the fourth class cation], and the other monomers, etc. Copolymerization of each monomer is carried out in a hydrophilic solvent.

[0022] As an example of a suitable hydrophilic solvent to use it by this invention, For example, there are the aliphatic series 1 of the carbon numbers 1-4, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, and ethylene glycol, - tetravalent alcohol and ethylcellosolve, butyl cellosolve, dioxane, methyl acetate, dimethylformamide, etc.

[0023] A thing of a moisture state may be sufficient as the above-mentioned hydrophilic solvent, and a hydrous grade has a free total monomer to be used within limits dissolved in prescribed concentration. As an example of a hydrous hydrophilic organic solvent, there are ethyl alcohol etc. 95%.

[0024] A polymerization dissolves in said solvent, usual solution polymerization method, for example, each monomer, adds a polymerization initiator, and is performed by a method of heating and stirring under a nitrogen air current. As a polymerization initiator, azo compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide, and azobisisobutyronitrile, are preferred, for example.

[0025] As a monomer before formation of the fourth class cation of repeating unit A which is shown by general formula (I) and which was formed into the fourth class cation, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylate, Dimethylamino butyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylamino propyl (meta) acrylate, diethylamino butyl (meta) acrylate, Dipropyl aminoethyl (meta) acrylate, dipropyl aminopropyl (meta) acrylate, Dipropylamino butyl (meta) acrylate, dibutyl aminoethyl (meta) acrylate, Dibutylamino propyl (meta) acrylate, dibutylamino butyl (meta) acrylate, Dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, Dimethylamino butyl (meta) acrylamide, diethylaminoethyl (meta) acrylamide, Diethylamino propyl (meta) acrylamide, diethylamino butyl (meta) acrylamide, dipropyl aminoethyl (meta) acrylamide, dipropyl aminopropyl (meta) acrylamide, There are dipropylamino butyl (meta) acrylamide, dibutyl aminoethyl (meta) acrylamide, dibutylamino propyl (meta) acrylamide, dibutylamino butyl (meta) acrylamide, etc., and it can be independent or can be used by concomitant use. The above and the following acrylate (meta) mean acrylate or methacrylate, and acrylamide (meta) means acrylamide or methacrylamide.

[0026] As the fourth class cation-ized agent, methyl chloride, a methyl bromide, Methyliodo, ethyl chloride, an ethyl star's picture, propyl chloride, A propyl star's picture, butyl chloride, a butyl star's picture, ethylene chlorohydrin, Ethylene bromine hydrin, propylene chlorohydrin, propylene bromine hydrin, There are epichlorohydrin, EPIBU ROM hydrin, benzyl chloride, a benzyl star's picture, ethylene oxide, propylene oxide, polyethylene-glycol monoepoxide, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, etc., and it can be independent or can be used by concomitant use.

[0027] In this invention, when said repeating unit A is less than [10 mol %], the water solubility of a formation film and the water reducibility of copolymer-resin liquid become poor, and antistatic property is also insufficient, and smooth nature also becomes poor and becomes still poorer [formation of aerosol form in a soap freelancer]. If said repeating unit A exceeds 30-mol %, hygroscopicity will become large, and setting ability declines, and a formation film will come to produce adhesiveness and will become poor [shampoo nature].

[0028] As a monomer before anion-ized repeating unit B which is shown by general formula (II) is anion-ized, and a monomer of repeating unit C which has a carboxyl group shown by general formula (III), there are acrylic acid and methacrylic acid, and it can be independent or can be used by concomitant use.

[0029] As an anion-ized agent, sodium hydroxide, a potassium hydrate, lithium hydroxide, Ammonium hydroxide, morpholine, monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, tri-isopropanolamine, 2-amino-2-ethyl-1-propanol, 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol, Trishydroxymethylaminomethane, monomethylamine, dimethylamine, There are 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, 2-hydroxy methylamino ethanol, piperidine, 3-piperidine methanol, pyrrolidine, 3-hydroxypyrrolidine, etc., and it can be independent or can be used by concomitant use.

[0030] In this invention, when the sum total of said repeating unit B and repeating unit C is less than [5 mol %], formation of aerosol form in a soap freelancer becomes poor, and it becomes poor [shampoo nature]. If the sum total of said repeating unit exceeds 30-mol %, the water solubility of a formation film will become poor, hygroscopicity will also become large, and setting ability will decline.

[0031] Other repeating unit D gives moderate hardness, pliability, water solubility, etc. to a formation film, and the loadings are 40-85-mol %. As a monomer corresponding to this repeating unit D, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, etc., All the monomers before denaturation corresponding to repeating unit A, methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, tertiary-butyl (meta) AKURITO, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, n-decyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, myristyl (meta) acrylate, Sept Iles (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Methoxy ethyl (meta) acrylate, ethoxyethyl (meta) acrylate, Hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxybutyl (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, ethoxypolyethylene-glycol (meta) acrylate, acrylamide (meta), N-methyl (meta) acrylamide, N-propyl (meta) acrylamide, N-tertiary-butyl (meta) acrylamide, N-tertiary octyl (meta) acrylamide, There are diacetone (meta) acrylamide, vinyl pyrrolidone, acrylonitrile, vinyl acetate, styrene, acryloyl morpholine, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, etc., and it can be independent or can be used by concomitant use.

[0032] Mole fraction [mol % / (mol [of mol % + repeating unit C of repeating unit B] %) of repeating unit A] is $100 / (100 - 100 / (50))$, If the water solubility of a formation film will become poor if this mole fraction becomes lower than said range, and it becomes poor [the

water reducibility of a copolymer] and becomes higher than said range, formation of aerosol form in a soap freelancer will become poor.

[0033]Mole fraction [mol [of mol % / repeating unit B of mol % + repeating unit C of repeating unit B] %] is 100/(85)-100/(30). If the water solubility of a formation film will become poor if this mole fraction becomes lower than said range, and it becomes poor [the water reducibility of a copolymer] and becomes higher than said range, formation of aerosol form in a soap freelancer will become poor, and it becomes poor [the water solubility of a formation film, and shampoo nature].

[0034]

[Example]Hereafter, this invention is explained as contrasted with a comparative example based on working example. The synthesizing method of the resin used for each working example and a comparative example is as follows.

[0035][A polymerization method of resin] 100 copies of monomers corresponding to each repeating unit, 80 copies of ethyl alcohol, and 1.0 copy of azobisisobutyronitrile are added to the 4 Thu mouth flask furnished with a reflux condenser, a thermometer, a dropping funnel, the glass tube for nitrogen purges, and an agitator, it heats under a nitrogen air current, and a polymerization is performed under flowing back for 5 hours.

[0036][The fourth class cation-ized method of copolymer] The ethyl alcohol solution of the fourth class cation-ized agent is dropped from a dropping funnel following the above-mentioned polymerization reaction. When the fourth class cation-ized agent is atmosphere, gas is poured in into resin liquid. Then, it heats at 70-80 ** under a nitrogen air current for 5 hours, and the fourth class cation-ized reaction is performed.

[0037][The anion-ized reaction of copolymer] The solution or the ethyl alcohol solution of a water-soluble-salt group nature substance is added following the above-mentioned fourth class cation-ized reaction. When using an inorganic system alkali, the fall of an alcohol content is required and the process of the alcoholic recovery for replacing alcohol by water is also needed. It dilutes with ethyl alcohol or water, and the obtained resin liquid is prepared with it so that it may become 40% of a solid part.

[0038][Working example 1 and the comparative example 1]

Working example 1 comparative-example 1 Molecular weight Mol % weight section mol % . Weight section DMAEMA *1 157 10. 15.7 5 7.9 acrylic-acid 72 5. 3.6 5 3.6MMA *5 100 60 60.0 60 60.0HEA *11 116 5 5.8 5 5.8MOEMA *12 130 10 13.0 10 13.0 acrylamide 7110 7.1 15 10.7. ----- smallness Total 100 105.2 100 101.0 ethyl star's picture 109 10 10.9 5 5.5

diethanolamine 105 4 4.2 4 4.2[0039][Working example 2 and the comparative example 2]

Working example 2 comparative-example 2 Molecular weight Mol % weight section mol % . Weight section DMAPMA *2 171 30. 51.3 35 59.9 methacrylic-acid 8620 17.2 20 17.2MMA *5 100 30 30.0 30 30.0IBMA*8 142 15 21.3 10 14.2LMA *9 254 5 12.7 5 12.7. ----- smallness Total 100 132.5 100 134.0 propyl chloride 78.5 30 23.6 35 27.5 morpholine 87 15 13.1 15

13.1[0040][Working example 3 and the comparative example 3]

Working example 3 comparative-example 3 Molecular weight Mol % weight section mol % . Weight section DMAEMAM*3 156 10. 15.6 10 15.6 acrylic-acid 72. 5 3.6 3 2.2MMA *5 100. 30 30.0 30 30.0EMA *6 114 20 22.8 20 22.8TBA *10 128 10 12.8 10 12.8MOEMA *12 130 20 26.0 20 26.0 methacrylamide 85 5 4.3 7 6.0. ----- smallness Total 100 115.1 100 115.4

methyl chloride 50.5 10 10.1 5 5.1AMPD *15 105 4 4.2 4 4.2[0041][Working example 4 and the comparative example 4]

Working example 4 comparative-example 4 Molecular weight Mol % weight section mol % . Weight section DMAPMA *2 171 30. 51.3 30 51.3 methacrylic-acid 86 30 25.8 35 30.1EMA *6 114 20 22.8 15 17.1IBMA *8 142 15 21.3 15 21.3 acrylamide 71 5 3.6 5 3.6. ----- smallness Total 100 124.8 100 123.4 dimethyl-sulfate 126 30 37.8 30 37.8AEPD *16 119 18 21.4 18

21.4[0042][Working example 5 and the comparative example 5]

Working example 5 comparative-example 5 Molecular weight Mol % weight section mol % . Weight section DMAPAAM*4 156 20. 31.2 20 31.2 acrylic-acid 7220. 14.4 20 14.4MMA *5 100 30 30.0 30 30.0BMA *7 142 10 14.2 10 14.2TBA *10 128 10 12.8 10 12.8EOEMA *12 158 10 15.8 10 15.8. ----- smallness Total 100 118.4 100 118.4 ethyl star's picture 109 20 21.8

20 21.8AMP *14 89 16 14.219 16.9[0043][Working example 6 and the comparative example 6]

Working example 6 comparative-example 6 Molecular weight Mol % weight section mol % . Weight section DMAEMAM*3 156 20. 31.2 20 31.2 methacrylic-acid 86 20 17.2 20 17.2EMA *6 114 30 34.2 30 34.2BMA*7 142 20 28.4 20 28.4EOEMA *13 158 10 15.8 10 15.8. ----- subtotal 100 126.8 100 126.8 methyl chloride 50.5 20 10.1 20 10.1AMPD *15 105 6 6.3 4

4.2[0044][**]

*1 : DMAEMA : Dimethylaminoethyl methacrylate *2 : DMAPMA : Dimethylaminopropyl methacrylate *3 : DMAEMAM: Dimethylaminoethyl methacrylamide *4 : DMAPAAM: Dimethylaminopropylacrylamide *5 : MMA : Methyl methacrylate *6 : EMA : Ethyl methacrylate *7 : BMA. : Butyl methacrylate *8 : IBMA. : Isobutyl methacrylate *9 : LMA. : Lauryl methacrylate *10 : TBA. : Tertiary butyl acrylate *11 : HEA : Hydroxyethyl acrylate *12 : MOEA : Methoxy ethyl acrylate *13 : EOEMA : Ethoxyethyl methacrylate *14 : AMP : Aminomethyl propanol *15 : AMPD : Aminomethyl propanediol *16 : AEPD : Aminoethyl propanediol [0045][Quality assessment]

Use the resin liquid obtained by the above-mentioned synthesizing method, and Next, aerosol form, Non gas mist and color form are prepared by the following formula, the following examination and a valuation method estimate performance, the result about aerosol form and non gas mist is shown in Table 1, and the result about color form is shown in Table 2.

[0046]<Presentation of aerosol form> Resin solid part 4 weight-section ethyl alcohol 8 weight-section purified water 80 weight-section LPG 8 weight-section ----- -- sum total 100 weight section [0047]<Presentation of non gas mist> A part

for resin solid Amount part ethyl record of duplexs 78 weight-section purified water 20 weight-section ----- -- sum total 100 weight section [0048]<Presentation of color form> Color form is prepared for a color base after processing with a ball mill.

[0049](Color base)

synthetic resin liquid (40% of solid content) 50 weight-section carbon black 10 -- weight section purified water 20 weight-section ethyl alcohol 20 weight-section ----- -- sum total 100 weight section [0050](Color form)

Color base 10 weight-section purified water 75 weight-section ethyl alcohol 7 weight-section LPG 8 weight-section ----- -- sum total 100 weight section [0051]<An examination and valuation method> (1) setting ability (curl retention)

With a commercial item shampoo, process with commercial item rinse after a shampoo, and to 22 cm in length, and about 1.8 g in weight of air-dry hair. After applying the quantity about the golf ball of aerosol form and sounding a bubble with a finger, After winding around a curler 1.2 cm in diameter, drying at 50 ** for 1 hour and cooling in a desiccator, it loosens spirally, It attached to the glass plate (what attached the graduation every 0.5 cm) stood vertically, and was neglected in 30 **, and the constant temperature and the

constant humidity oven whose humidity was controlled to RH 90%, the position at the tip of the specimen after 6-hour progress was recorded, and the curl retention was measured based on the following formula.

$$\text{カーリリテンション (\%)} = \frac{L - L_t}{L - L_0} \times 100$$

L : length when a specimen is lengthened (L= 22 cm)

L_0 : Position L_t at the tip of the specimen before putting into constant temperature and a constant humidity oven : Position at the tip of the specimen [neglect it in constant temperature and a constant humidity oven, and] after 6-hour progress [0052](2) The solution of the flaking aforementioned non gas mist presentation was put into the container for non gas mist, and the quantity of the resin which was omitted when it sprayed on the hair used for setting ability evaluation and hair (same about 1.8 g and 22 cm) 6 times approximately and solved to them with a comb after about 1-hour air-drying was evaluated as follows.

O : -- most omission -- nothing and **:omission -- little x:omission -- there are many [0053](3) The difficulty as a comb was evaluated as follows when examining the smooth nature aforementioned (2) paragraph.

O : it is as difficulty and x:comb difficulty a little as ease and **:comb as a comb. [0054](4) The feel when the hair created like the case of feel flaking evaluation was touched by hand was evaluated as follows.

O : admiration with x:** with a slight feeling with **:** or feeling of stickiness with a flexible and sufficient feel or a feeling of stickiness is strong. [0055](5) Use non gas mist as well as blocking flaking evaluation, spray on a glass plate (5 cm x 10 cm) 3 times, and dry with an oven for 30 minutes at 50 ** after about 2-hour air-drying. Finger touch estimated the above-mentioned glass plate as follows after neglect one whole day and night in 30 **, and the constant temperature and the constant humidity oven which were adjusted to RH 90%.

O : -- adhesion nothing and **: -- adhesion a few -- **** and x:adhesion size [0056](6) Film solubility (water and 0.5% shampoo solution)

8% of a resin solid part, 20% of water, and ethyl alcohol 72% of a solution were prepared, 8g was supplied to 10 cm x 10 cm of bottoms, and a 1-cm-high Tetron film, and it dried for 30 minutes at 50 ** after air-drying one whole day and night, extracted in size of about 0.5 cm x 0.5 cm, and was used for the examination.

(6-1) Water solubility : 35 ** warm water and about 10 cc were put into the test tube, the film was supplied and time until it dissolves was measured.

O : the 0.5% solution of the **:1 - 2-hour [less than 60 minutes,], and x:2-hour or more (6-2) shampoo solution solubility: anionic system marketing shampoo was prepared, and time until it dissolves at 35 ** was measured like the water-soluble above-mentioned case.

O : less than 90 minutes, less than [**:3 hour], and more than x:3 hour [0057](7) The quantity about the quail egg of foam quality aerosol form was sprayed on the glass plate, the bubble was pushed with the finger, and the elasticity of the bubble was evaluated as follows.

O x which lacks in those with :elasticity, and **:elasticity a little : with no elasticity [0058](8) The quantity about the quail egg of foamable aerosol form was sprayed on the filter paper, the durability of the foam state was observed, and it evaluated as follows.

O : almost simultaneously in change nothing, **:10 - 30 seconds with those with a shrinking tendency, and x:spraying, it is defoaming 30 seconds or more. [0059](9) The quantity about a quail egg was applied to 10 cm of adhesive decolorization hair of color form, and about 1-g hair-bundle, and adhesiveness was evaluated by the dryer (warm air) as follows by finger touch about the hair after desiccation.

O : -- adhesion nothing and **: -- adhesion a few -- **** and x:adhesion size [0060](10) The 0.5% solution of the shampoo nature anionic system marketing shampoo of color form was prepared, the hair after the same desiccation as what was used for the examination of the aforementioned (9) paragraph was washed at 35 **, after rinsing, it dried and the grade of omission was evaluated as follows.

O : residue nothing, **:residue small quantity, x:residue large quantity [0061](11) Hair was taken out after immersion for 30 seconds in 40 ** water, the hair after the same desiccation as what was used for the examination of the waterproof aforementioned (9) paragraph of color form was drawn through with the white cloth, and the grade of decoloring to a white cloth was evaluated as follows.

O : -- decoloring nothing and **: -- decoloring a few -- **** and x:decoloring -- there are many [0062](12) The hair after the same desiccation as what was used for the examination of the abrasion resistance aforementioned (9) paragraph of color form was fixed to the upper part of a fastness-to-rubbing testing machine (JIS P-8136), the white cheesecloth was fixed to the table, it rubbed 30 times by 300 g of load, and the grade of decoloring to a cheesecloth was evaluated as follows.

O : -- most coloring -- nothing and **: -- a little -- those with coloring, and x:coloring size [0063](13) The quantity about the quail egg of the foam quality color form of color form was sprayed on the glass plate, the bubble was pushed with the finger, and the elasticity of the bubble was evaluated as follows.

O x which lacks in those with :elasticity, and **:elasticity a little : with no elasticity [0064](14) The quantity about the quail egg of the foamable color form of color form was sprayed on the filter paper, the durability of the foam state was observed, and it evaluated as follows.

O : almost simultaneously in change nothing, **:10 - 30 seconds with those with a shrinking tendency, and x:spraying, it is defoaming 30 seconds or more. [0065]

[Table 1]

	セッ ト力 %	フレ ーキ ング	平滑 性	感触	プロ ッキ ング	溶 解 性		泡質	起泡 性
						温水	シャンプー		
実施例 1	82	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	78	△	△	○	○	△	△	△	△
実施例 2	80	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 2	72	○	△	×	×	×	×	○	○
実施例 3	85	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	80	○	○	○	○	○	△	△	△
実施例 4	81	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 4	75	○	△	△	△	×	△	○	○
実施例 5	85	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 5	73	○	△	×	×	×	×	○	○
実施例 6	85	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 6	85	○	○	○	○	△	△	×	△

[0066]

[Table 2]

	粘着性	洗髪性	耐水性	耐摩性	泡 質	起泡性
実施例 1	○	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	○	○	△	△
実施例 2	○	○	○	○	○	○
比較例 2	×	×	×	△	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○
比較例 3	○	△	○	○	△	△
実施例 4	○	○	○	○	○	○
比較例 4	△	△	△	△	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○
比較例 5	△	×	×	△	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○
比較例 6	○	△	○	○	×	△

[0067]

[Effect of the Invention]As mentioned above, resin for hairdressing concerning this invention can demonstrate the setting ability which it is soap-free, forms air ZORU form, does not have adhesion and a flaking, was excellent in smooth nature, and was excellent under an elevated temperature and highly humid, and can do so the hairdressing effect which moreover does not spoil the feel.

[Translation done.]

Partial Translation of JP06-128337 (Ref. 8)

Title of the invention: RESIN FOR HAIRDRESSING

Publication No.: JP06-128337

Publication Date: May 10, 1994

Filing No.: JP4-305068

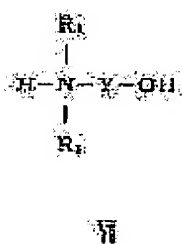
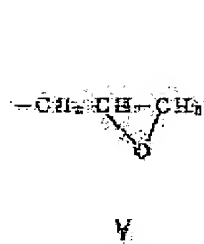
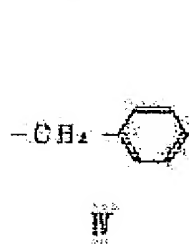
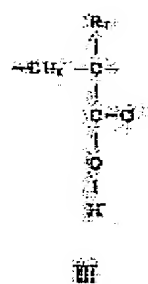
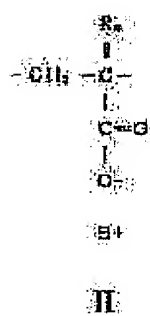
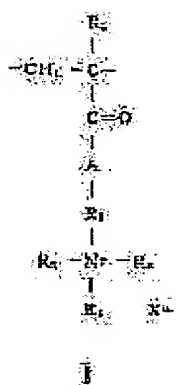
Filing Date: October 15, 1992

Applicant: GOO KAGAKU KOGYO KK.

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a resin for hairdressing exhibiting neither stickiness nor flaking and having improved antistatic properties, smoothness, and setting strength by selecting a resin comprising specific four kinds of repeating units.

CONSTITUTION: The resin comprises 10-30mol% of quaternarily cationized repeating units (A) of formula I; 5-3mol% of the sum of anionized repeating units (B) of formula II; and carboxylated repeating units (C) of formula III (wherein R_1 , R_3 , R_4 , R_6 and R_7 are independently CH_3 ; R_2 is C_{2-4} alkylene; R_5 is R_3 , $-CH_2CH_2OH$, a group of formula IV or V, etc.; A is O or NH; and X is Br, Cl, I, or CH_3SO_4 , etc.; B is Na, K, Li, NH_4 , or a group of formula IV wherein R_8 and R_9 are independently H or $-Y-OH$ wherein Y is C_{2-7} linear or branched alkylene, etc.), and 40-85mol% of other repeating units (D) in molar ratios of A:(B+C) and (B+C):B of 100:100-100:50 and 100:85-100:30, respectively.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128337

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/36	MMR	7242-4 J		
A 6 1 K 7/00	J	7252-4 C		
7/11		8615-4 C		
C 0 8 F 220/06	MLR	7242-4 J		
220/60	MNH	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-305068

(22)出願日 平成4年(1992)10月15日

(71)出願人 000166683

互応化学工業株式会社

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

(72)発明者 山本 浩司

京都府宇治市横島町月夜6番地の1 朝日

プラザ宇治334号

(72)発明者 森 清春

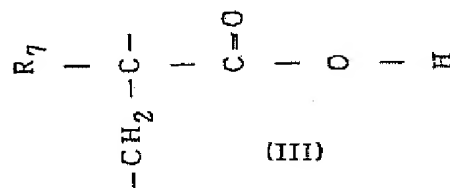
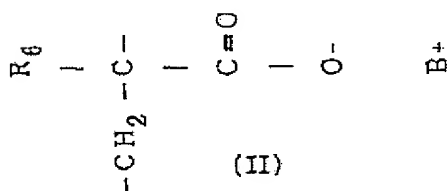
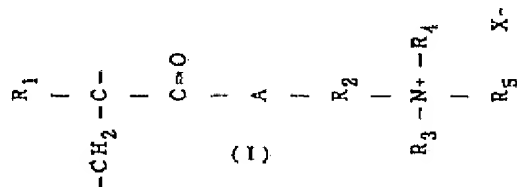
京都府久世郡久御山町佐山東代4-24

(74)代理人 弁理士 安藤 惇逸

(54)【発明の名称】 整髪用樹脂

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 繰り返し単位A〔式(I)〕を10～30モル%、繰り返し単位B〔式(II)〕と繰り返し単位C〔式(III)〕とを合計して5～30モル%、その他の繰り返し単位Dを40～85モル%含有し、且つ繰り返し単位A、B、C間のモル比率が所定の範囲内にある整髪用樹脂。



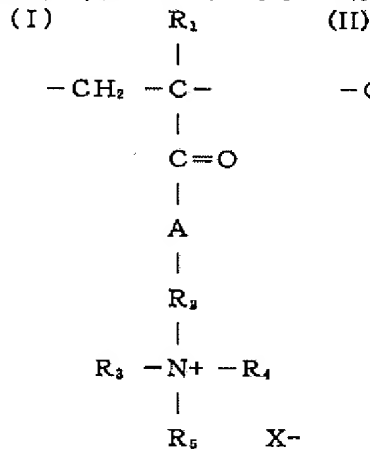
〔式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 はH、 CH_3 ； R_2 は C_{2-4} -のアルキレン基； R_3 、 R_4 は C_{1-4} -のアルキル基； R_5 は C_{1-4} -のアルキル基、 $-CH_2CH_2OH$ 、ベンジル基、グリシジル基等；AはO、NH；XはBr、 CH_3SO_4 等；BはNa、K、Li、 NH_4 等を示す〕

【効果】 ソープフリーでエアゾルフォームを形成し、粘着及びフレーキングがなく、平滑性に優れ、高温・高温下において、感触を損わずに優れたセット力を発揮する。

1

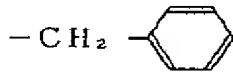
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式 (I) で示される四級カチオン化された繰返し単位A、一般式 (II) で示されるアニオン化された繰返し単位B、一般式 (III) で示されるカルボキシル基を有する繰返し単位C及びその他の繰返し単位Dからなり、前記繰返し単位Aを10～30モル%、繰返し単位Bと繰返し単位Cとを合計5～30モル%、繰返し単位Dを40～85モル%*

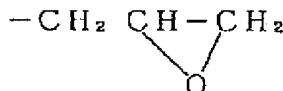


式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 はH又は CH_3 、 R_2 は $CH_2 \sim C_4 H_8$ のアルキレン基、 R_3 、 R_4 は $CH_3 \sim C_4 H_9$ のアルキル基、 R_5 は $CH_3 \sim C_4 H_9$ のアルキル基、 $-CH_2 CH_2 OH$ 、下記の化2、化3で示される基、

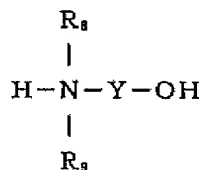
【化2】



【化3】



$-CH_2 H (OH) C CH_3$ 又は $-CH_2 C (OH) H CH_2 (OCH_2 CH_2)_n OH$ (但し、 $n=1 \sim 9$ の整数)、AはO又はNH、XはBr、Cl、I、 $CH_3 SO_4$ 又は $C_2 H_5 SO_4$ 、BはNa、K、Li、NH₄、



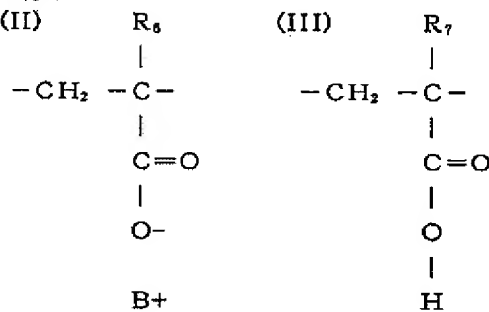
(但し、 R_8 、 R_9 は同一でも相異なるものでもよく、H又は $-Y-OH$ 、Yは $CH_2 \sim C_7 H_{14}$ の直鎖又は分岐鎖アルキレン基、或は少なくとも1個のヒドロキシメチル基で置換された直鎖又は分岐鎖アルキレン基)、下記の化4、化5、化6、化7、化8で示される基、

【化4】

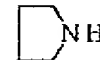
2

*各々含有し、且つモル比率 |繰返し単位Aのモル% / (繰返し単位Bのモル% + 繰返し単位Cのモル%)| が $(100/100) \sim (100/50)$ 、モル比率 |繰返し単位Bのモル% + 繰返し単位Cのモル%| / 繰返し単位Bのモル% が $(100/85) \sim (100/30)$ である整髪用樹脂。

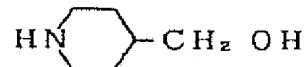
【化1】



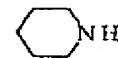
【化5】



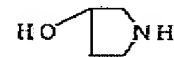
【化6】



30 【化7】



【化8】



$H_3 CNH_3$ 又は $H_3 CN (CH_3) H_2$ である。}

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた整髪効果を発揮し、ソープフリーでエアゾールフォームを形成する水溶性の両性イオン系整髪用樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 整髪用樹脂としては、従来、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系の樹脂及びそれらの樹脂の混合物が一般に使用されている。しかし、従来の樹脂は必ずしも十分に満足すべきものではない。

【0003】 ノニオン系樹脂としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等が知られている。前者は、その形成フィルムが吸湿前には硬く、吸湿する

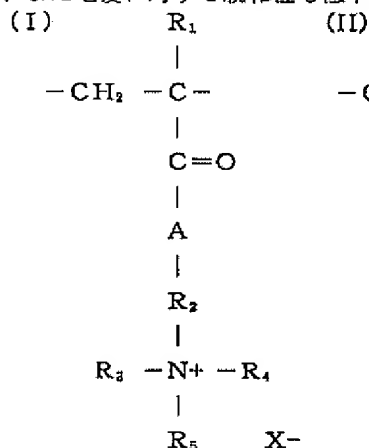
と、色に赤転になる場合に、ブドウ糖、乳糖、麦芽糖、アロシ

等の欠点があり、後者は、湿度の影響が前者より著しい。

【0004】アニオン系樹脂としては、(メタ)アクリル酸等をイオン性基とする共重合体樹脂が知られ、湿度の影響を受けやすいものと、湿度の影響をあまり受けないものがある。これらの樹脂は、毛髪に対する親和性が弱く、整髪効果を増すために形成フィルムを硬くする必要があるので、フレーキング現象を起こしやすく、平滑性に欠ける等の欠点がある。

【0005】カチオン系樹脂としては、カチオン化セルロース、ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体カチオン化物、ポリジメチルアリルアンモニウムクロライド等が知られている。これらの樹脂は、毛髪に対する親和性がノニオン系樹脂、アニオン系樹脂より強く、帯電防止性も有しているが、湿度の影響を受けやすく、ベタツキ、セット力の低下を生じ、洗髪時のシャンプー(アニオン系)による析出固化を生じる等の欠点がある。

【0006】両性イオン系樹脂としては、オクチルアクリルアミド/ブチルアミノエチルメタクリレート/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合物、ジアルキルアミノエチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/その他のノニオン性単量体共重合物のモノクロル酢酸両性化物等が知られている。これらの樹脂は、毛髪に対する親和性が強く、ゴミ・ホコリ等の付着や毛髪の絡み合い等の問題がノニオン系樹脂やアニオン系樹脂に比べて少なく、吸湿性は、ノニオン系樹脂やカチオン系樹脂より小さいが、高湿度下でのセット力が不十分である等の欠点がある。上記樹脂の混合物系については、各樹脂の欠点がある程度補填されるように組み合わせることが可能であるが、他方で各樹脂の長所を後退させる問題が生じる。アニオン系樹脂とカチオン系樹脂の混合物は相反するイオン性のために不溶化することが多く、カチオン系樹脂の吸湿性が大きいために高湿度下でのセット力が低下し、また毛髪に対する親和性も低下*



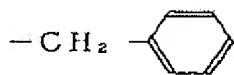
【0011】式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 はH又はCH

R_2 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{10}H_{21}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 、 $C_{20}H_{41}$ 、 $C_{22}H_{45}$ 、 $C_{24}H_{49}$ 、 $C_{26}H_{53}$ 、 $C_{28}H_{57}$ 、 $C_{30}H_{61}$ 、 $C_{32}H_{65}$ 、 $C_{34}H_{69}$ 、 $C_{36}H_{73}$ 、 $C_{38}H_{77}$ 、 $C_{40}H_{81}$ 、 $C_{42}H_{85}$ 、 $C_{44}H_{89}$ 、 $C_{46}H_{93}$ 、 $C_{48}H_{97}$ 、 $C_{50}H_{101}$ 、 $C_{52}H_{105}$ 、 $C_{54}H_{109}$ 、 $C_{56}H_{113}$ 、 $C_{58}H_{117}$ 、 $C_{60}H_{121}$ 、 $C_{62}H_{125}$ 、 $C_{64}H_{129}$ 、 $C_{66}H_{133}$ 、 $C_{68}H_{137}$ 、 $C_{70}H_{141}$ 、 $C_{72}H_{145}$ 、 $C_{74}H_{149}$ 、 $C_{76}H_{153}$ 、 $C_{78}H_{157}$ 、 $C_{80}H_{161}$ 、 $C_{82}H_{165}$ 、 $C_{84}H_{169}$ 、 $C_{86}H_{173}$ 、 $C_{88}H_{177}$ 、 $C_{90}H_{181}$ 、 $C_{92}H_{185}$ 、 $C_{94}H_{189}$ 、 $C_{96}H_{193}$ 、 $C_{98}H_{197}$ 、 $C_{100}H_{201}$ 、 $C_{102}H_{205}$ 、 $C_{104}H_{209}$ 、 $C_{106}H_{213}$ 、 $C_{108}H_{217}$ 、 $C_{110}H_{221}$ 、 $C_{112}H_{225}$ 、 $C_{114}H_{229}$ 、 $C_{116}H_{233}$ 、 $C_{118}H_{237}$ 、 $C_{120}H_{241}$ 、 $C_{122}H_{245}$ 、 $C_{124}H_{249}$ 、 $C_{126}H_{253}$ 、 $C_{128}H_{257}$ 、 $C_{130}H_{261}$ 、 $C_{132}H_{265}$ 、 $C_{134}H_{269}$ 、 $C_{136}H_{273}$ 、 $C_{138}H_{277}$ 、 $C_{140}H_{281}$ 、 $C_{142}H_{285}$ 、 $C_{144}H_{289}$ 、 $C_{146}H_{293}$ 、 $C_{148}H_{297}$ 、 $C_{150}H_{301}$ 、 $C_{152}H_{305}$ 、 $C_{154}H_{309}$ 、 $C_{156}H_{313}$ 、 $C_{158}H_{317}$ 、 $C_{160}H_{321}$ 、 $C_{162}H_{325}$ 、 $C_{164}H_{329}$ 、 $C_{166}H_{333}$ 、 $C_{168}H_{337}$ 、 $C_{170}H_{341}$ 、 $C_{172}H_{345}$ 、 $C_{174}H_{349}$ 、 $C_{176}H_{353}$ 、 $C_{178}H_{357}$ 、 $C_{180}H_{361}$ 、 $C_{182}H_{365}$ 、 $C_{184}H_{369}$ 、 $C_{186}H_{373}$ 、 $C_{188}H_{377}$ 、 $C_{190}H_{381}$ 、 $C_{192}H_{385}$ 、 $C_{194}H_{389}$ 、 $C_{196}H_{393}$ 、 $C_{198}H_{397}$ 、 $C_{200}H_{401}$ 、 $C_{202}H_{405}$ 、 $C_{204}H_{409}$ 、 $C_{206}H_{413}$ 、 $C_{208}H_{417}$ 、 $C_{210}H_{421}$ 、 $C_{212}H_{425}$ 、 $C_{214}H_{429}$ 、 $C_{216}H_{433}$ 、 $C_{218}H_{437}$ 、 $C_{220}H_{441}$ 、 $C_{222}H_{445}$ 、 $C_{224}H_{449}$ 、 $C_{226}H_{453}$ 、 $C_{228}H_{457}$ 、 $C_{230}H_{461}$ 、 $C_{232}H_{465}$ 、 $C_{234}H_{469}$ 、 $C_{236}H_{473}$ 、 $C_{238}H_{477}$ 、 $C_{240}H_{481}$ 、 $C_{242}H_{485}$ 、 $C_{244}H_{489}$ 、 $C_{246}H_{493}$ 、 $C_{248}H_{497}$ 、 $C_{250}H_{501}$ 、 $C_{252}H_{505}$ 、 $C_{254}H_{509}$ 、 $C_{256}H_{513}$ 、 $C_{258}H_{517}$ 、 $C_{260}H_{521}$ 、 $C_{262}H_{525}$ 、 $C_{264}H_{529}$ 、 $C_{266}H_{533}$ 、 $C_{268}H_{537}$ 、 $C_{270}H_{541}$ 、 $C_{272}H_{545}$ 、 $C_{274}H_{549}$ 、 $C_{276}H_{553}$ 、 $C_{278}H_{557}$ 、 $C_{280}H_{561}$ 、 $C_{282}H_{565}$ 、 $C_{284}H_{569}$ 、 $C_{286}H_{573}$ 、 $C_{288}H_{577}$ 、 $C_{290}H_{581}$ 、 $C_{292}H_{585}$ 、 $C_{294}H_{589}$ 、 $C_{296}H_{593}$ 、 $C_{298}H_{597}$ 、 $C_{300}H_{601}$ 、 $C_{302}H_{605}$ 、 $C_{304}H_{609}$ 、 $C_{306}H_{613}$ 、 $C_{308}H_{617}$ 、 $C_{310}H_{621}$ 、 $C_{312}H_{625}$ 、 $C_{314}H_{629}$ 、 $C_{316}H_{633}$ 、 $C_{318}H_{637}$ 、 $C_{320}H_{641}$ 、 $C_{322}H_{645}$ 、 $C_{324}H_{649}$ 、 $C_{326}H_{653}$ 、 $C_{328}H_{657}$ 、 $C_{330}H_{661}$ 、 $C_{332}H_{665}$ 、 $C_{334}H_{669}$ 、 $C_{336}H_{673}$ 、 $C_{338}H_{677}$ 、 $C_{340}H_{681}$ 、 $C_{342}H_{685}$ 、 $C_{344}H_{689}$ 、 $C_{346}H_{693}$ 、 $C_{348}H_{697}$ 、 $C_{350}H_{701}$ 、 $C_{352}H_{705}$ 、 $C_{354}H_{709}$ 、 $C_{356}H_{713}$ 、 $C_{358}H_{717}$ 、 $C_{360}H_{721}$ 、 $C_{362}H_{725}$ 、 $C_{364}H_{729}$ 、 $C_{366}H_{733}$ 、 $C_{368}H_{737}$ 、 $C_{370}H_{741}$ 、 $C_{372}H_{745}$ 、 $C_{374}H_{749}$ 、 $C_{376}H_{753}$ 、 $C_{378}H_{757}$ 、 $C_{380}H_{761}$ 、 $C_{382}H_{765}$ 、 $C_{384}H_{769}$ 、 $C_{386}H_{773}$ 、 $C_{388}H_{777}$ 、 $C_{390}H_{781}$ 、 $C_{392}H_{785}$ 、 $C_{394}H_{789}$ 、 $C_{396}H_{793}$ 、 $C_{398}H_{797}$ 、 $C_{400}H_{801}$ 、 $C_{402}H_{805}$ 、 $C_{404}H_{809}$ 、 $C_{406}H_{813}$ 、 $C_{408}H_{817}$ 、 $C_{410}H_{821}$ 、 $C_{412}H_{825}$ 、 $C_{414}H_{829}$ 、 $C_{416}H_{833}$ 、 $C_{418}H_{837}$ 、 $C_{420}H_{841}$ 、 $C_{422}H_{845}$ 、 $C_{424}H_{849}$ 、 $C_{426}H_{853}$ 、 $C_{428}H_{857}$ 、 $C_{430}H_{861}$ 、 $C_{432}H_{865}$ 、 $C_{434}H_{869}$ 、 $C_{436}H_{873}$ 、 $C_{438}H_{877}$ 、 $C_{440}H_{881}$ 、 $C_{442}H_{885}$ 、 $C_{444}H_{889}$ 、 $C_{446}H_{893}$ 、 $C_{448}H_{897}$ 、 $C_{450}H_{901}$ 、 $C_{452}H_{905}$ 、 $C_{454}H_{909}$ 、 $C_{456}H_{913}$ 、 $C_{458}H_{917}$ 、 $C_{460}H_{921}$ 、 $C_{462}H_{925}$ 、 $C_{464}H_{929}$ 、 $C_{466}H_{933}$ 、 $C_{468}H_{937}$ 、 $C_{470}H_{941}$ 、 $C_{472}H_{945}$ 、 $C_{474}H_{949}$ 、 $C_{476}H_{953}$ 、 $C_{478}H_{957}$ 、 $C_{480}H_{961}$ 、 $C_{482}H_{965}$ 、 $C_{484}H_{969}$ 、 $C_{486}H_{973}$ 、 $C_{488}H_{977}$ 、 $C_{490}H_{981}$ 、 $C_{492}H_{985}$ 、 $C_{494}H_{989}$ 、 $C_{496}H_{993}$ 、 $C_{498}H_{997}$ 、 $C_{500}H_{1001}$ 、 $C_{502}H_{1005}$ 、 $C_{504}H_{1009}$ 、 $C_{506}H_{1013}$ 、 $C_{508}H_{1017}$ 、 $C_{510}H_{1021}$ 、 $C_{512}H_{1025}$ 、 $C_{514}H_{1029}$ 、 $C_{516}H_{1033}$ 、 $C_{518}H_{1037}$ 、 $C_{520}H_{1041}$ 、 $C_{522}H_{1045}$ 、 $C_{524}H_{1049}$ 、 $C_{526}H_{1053}$ 、 $C_{528}H_{1057}$ 、 $C_{530}H_{1061}$ 、 $C_{532}H_{1065}$ 、 $C_{534}H_{1069}$ 、 $C_{536}H_{1073}$ 、 $C_{538}H_{1077}$ 、 $C_{540}H_{1081}$ 、 $C_{542}H_{1085}$ 、 $C_{544}H_{1089}$ 、 $C_{546}H_{1093}$ 、 $C_{548}H_{1097}$ 、 $C_{550}H_{1101}$ 、 $C_{552}H_{1105}$ 、 $C_{554}H_{1109}$ 、 $C_{556}H_{1113}$ 、 $C_{558}H_{1117}$ 、 $C_{560}H_{1121}$ 、 $C_{562}H_{1125}$ 、 $C_{564}H_{1129}$ 、 $C_{566}H_{1133}$ 、 $C_{568}H_{1137}$ 、 $C_{570}H_{1141}$ 、 $C_{572}H_{1145}$ 、 $C_{574}H_{1149}$ 、 $C_{576}H_{1153}$ 、 $C_{578}H_{1157}$ 、 $C_{580}H_{1161}$ 、 $C_{582}H_{1165}$ 、 $C_{584}H_{1169}$ 、 $C_{586}H_{1173}$ 、 $C_{588}H_{1177}$ 、 $C_{590}H_{1181}$ 、 $C_{592}H_{1185}$ 、 $C_{594}H_{1189}$ 、 $C_{596}H_{1193}$ 、 $C_{598}H_{1197}$ 、 $C_{600}H_{1201}$ 、 $C_{602}H_{1205}$ 、 $C_{604}H_{1209}$ 、 $C_{606}H_{1213}$ 、 $C_{608}H_{1217}$ 、 $C_{610}H_{1221}$ 、 $C_{612}H_{1225}$ 、 $C_{614}H_{1229}$ 、 $C_{616}H_{1233}$ 、 $C_{618}H_{1237}$ 、 $C_{620}H_{1241}$ 、 $C_{622}H_{1245}$ 、 $C_{624}H_{1249}$ 、 $C_{626}H_{1253}$ 、 $C_{628}H_{1257}$ 、 $C_{630}H_{1261}$ 、 $C_{632}H_{1265}$ 、 $C_{634}H_{1269}$ 、 $C_{636}H_{1273}$ 、 $C_{638}H_{1277}$ 、 $C_{640}H_{1281}$ 、 $C_{642}H_{1285}$ 、 $C_{644}H_{1289}$ 、 $C_{646}H_{1293}$ 、 $C_{648}H_{1297}$ 、 $C_{650}H_{1301}$ 、 $C_{652}H_{1305}$ 、 $C_{654}H_{1309}$ 、 $C_{656}H_{1313}$ 、 $C_{658}H_{1317}$ 、 $C_{660}H_{1321}$ 、 $C_{662}H_{1325}$ 、 $C_{664}H_{1329}$ 、 $C_{666}H_{1333}$ 、 $C_{668}H_{1337}$ 、 $C_{670}H_{1341}$ 、 $C_{672}H_{1345}$ 、 $C_{674}H_{1349}$ 、 $C_{676}H_{1353}$ 、 $C_{678}H_{1357}$ 、 $C_{680}H_{1361}$ 、 $C_{682}H_{1365}$ 、 $C_{684}H_{1369}$ 、 $C_{686}H_{1373}$ 、 $C_{688}H_{1377}$ 、 $C_{690}H_{1381}$ 、 $C_{692}H_{1385}$ 、 $C_{694}H_{1389}$ 、 $C_{696}H_{1393}$ 、 $C_{698}H_{1397}$ 、 $C_{700}H_{1401}$ 、 $C_{702}H_{1405}$ 、 $C_{704}H_{1409}$ 、 $C_{706}H_{1413}$ 、 $C_{708}H_{1417}$ 、 $C_{710}H_{1421}$ 、 $C_{712}H_{1425}$ 、 $C_{714}H_{1429}$ 、 $C_{716}H_{1433}$ 、 $C_{718}H_{1437}$ 、 $C_{720}H_{1441}$ 、 $C_{722}H_{1445}$ 、 $C_{724}H_{1449}$ 、 $C_{726}H_{1453}$ 、 $C_{728}H_{1457}$ 、 $C_{730}H_{1461}$ 、 $C_{732}H_{1465}$ 、 $C_{734}H_{1469}$ 、 $C_{736}H_{1473}$ 、 $C_{738}H_{1477}$ 、 $C_{740}H_{1481}$ 、 $C_{742}H_{1485}$ 、 $C_{744}H_{1489}$ 、 $C_{746}H_{1493}$ 、 $C_{748}H_{1497}$ 、 $C_{750}H_{1501}$ 、 $C_{752}H_{1505}$ 、 $C_{754}H_{1509}$ 、 $C_{756}H_{1513}$ 、 $C_{758}H_{1517}$ 、 $C_{760}H_{1521}$ 、 $C_{762}H_{1525}$ 、 $C_{764}H_{1529}$ 、 $C_{766}H_{1533}$ 、 $C_{768}H_{1537}$ 、 $C_{770}H_{1541}$ 、 $C_{772}H_{1545}$ 、 $C_{774}H_{1549}$ 、 $C_{776}H_{1553}$ 、 $C_{778}H_{1557}$ 、 $C_{780}H_{1561}$ 、 $C_{782}H_{1565}$ 、 $C_{784}H_{1569}$ 、 $C_{786}H_{1573}$ 、 $C_{788}H_{1577}$ 、 $C_{790}H_{1581}$ 、 $C_{792}H_{1585}$ 、 $C_{794}H_{1589}$ 、 $C_{796}H_{1593}$ 、 $C_{798}H_{1597}$ 、 $C_{800}H_{1601}$ 、 $C_{802}H_{1605}$ 、 $C_{804}H_{1609}$ 、 $C_{806}H_{1613}$ 、 $C_{808}H_{1617}$ 、 $C_{810}H_{1621}$ 、 $C_{812}H_{1625}$ 、 $C_{814}H_{1629}$ 、 $C_{816}H_{1633}$ 、 $C_{818}H_{1637}$ 、 $C_{820}H_{1641}$ 、 $C_{822}H_{1645}$ 、 $C_{824}H_{1649}$ 、 $C_{826}H_{1653}$ 、 $C_{828}H_{1657}$ 、 $C_{830}H_{1661}$ 、 $C_{832}H_{1665}$ 、 $C_{834}H_{1669}$ 、 $C_{836}H_{1673}$ 、 $C_{838}H_{1677}$ 、 $C_{840}H_{1681}$ 、 $C_{842}H_{1685}$ 、 $C_{844}H_{1689}$ 、 $C_{846}H_{1693}$ 、 $C_{848}H_{1697}$ 、 $C_{850}H_{1701}$ 、 $C_{852}H_{1705}$ 、 $C_{854}H_{1709}$ 、 $C_{856}H_{1713}$ 、 $C_{858}H_{1717}$ 、 $C_{860}H_{1721}$ 、 $C_{862}H_{1725}$ 、 $C_{864}H_{1729}$ 、 $C_{866}H_{1733}$ 、 $C_{868}H_{1737}$ 、 $C_{870}H_{1741}$ 、 $C_{872}H_{1745}$ 、 $C_{874}H_{1749}$ 、 $C_{876}H_{1753}$ 、 $C_{878}H_{1757}$ 、 $C_{880}H_{1761}$ 、 $C_{882}H_{1765}$ 、 $C_{884}H_{1769}$ 、 $C_{886}H_{1773}$ 、 $C_{888}H_{1777}$ 、 $C_{890}H_{1781}$ 、 $C_{892}H_{1785}$ 、 $C_{894}H_{1789}$ 、 $C_{896}H_{1793}$ 、 $C_{898}H_{1797}$ 、 $C_{900}H_{1801}$ 、 $C_{902}H_{1805}$ 、 $C_{904}H_{1809}$ 、 $C_{906}H_{1813}$ 、 $C_{908}H_{1817}$ 、 $C_{910}H_{1821}$ 、 $C_{912}H_{1825}$ 、 $C_{914}H_{1829}$ 、 $C_{916}H_{1833}$ 、 $C_{918}H_{1837}$ 、 $C_{920}H_{1841}$ 、 $C_{922}H_{1845}$ 、 $C_{924}H_{1849}$ 、 $C_{926}H_{1853}$ 、 $C_{928}H_{1857}$ 、 $C_{930}H_{1861}$ 、 $C_{932}H_{1865}$ 、 $C_{934}H_{1869}$ 、 $C_{936}H_{1873}$ 、 $C_{938}H_{1877}$ 、 $C_{940}H_{1881}$ 、 $C_{942}H_{1885}$ 、 $C_{944}H_{1889}$ 、 $C_{946}H_{1893}$ 、 $C_{948}H_{1897}$ 、 $C_{950}H_{1901}$ 、 $C_{952}H_{1905}$ 、 $C_{954}H_{1909}$ 、 $C_{956}H_{1913}$ 、 $C_{958}H_{1917}$ 、 $C_{960}H_{1921}$ 、 $C_{962}H_{1925}$ 、 $C_{964}H_{1929}$ 、 $C_{966}H_{1933}$ 、 $C_{968}H_{1937}$ 、 $C_{970}H_{1941}$ 、 $C_{972}H_{1945}$ 、 $C_{974}H_{1949}$ 、 $C_{976}H_{1953}$ 、 $C_{978}H_{1957}$ 、 $C_{980}H_{1961}$ 、 $C_{982}H_{1965}$ 、 $C_{984}H_{1969}$ 、 $C_{986}H_{1973}$ 、 $C_{988}H_{1977}$ 、 $C_{990}H_{1981}$ 、 $C_{992}H_{1985}$ 、 $C_{994}H_{1989}$ 、 $C_{996}H_{1993}$ 、 $C_{998}H_{1997}$ 、 $C_{1000}H_{2001}$ 、 $C_{1002}H_{2005}$ 、 $C_{1004}H_{2009}$ 、 $C_{1006}H_{2013}$ 、 $C_{1008}H_{2017}$ 、 $C_{1010}H_{2021}$ 、 $C_{1012}H_{2025}$ 、 $C_{1014}H_{2029}$ 、 $C_{1016}H_{2033}$ 、 $C_{1018}H_{2037}$ 、 $C_{1020}H_{2041}$ 、 $C_{1022}H_{2045}$ 、 $C_{1024}H_{2049}$ 、 $C_{1026}H_{2053}$ 、 $C_{1028}H_{2057}$ 、 $C_{1030}H_{2061}$ 、 $C_{1032}H_{2065}$ 、 $C_{1034}H_{2069}$ 、 $C_{1036}H_{2073}$ 、 $C_{1038}H_{2077}$ 、 $C_{1040}H_{2081}$ 、 $C_{1042}H_{2085}$ 、 $C_{1044}H_{2089}$ 、 $C_{1046}H_{2093}$ 、 $C_{1048}H_{2097}$ 、 $C_{1050}H_{2101}$ 、 $C_{1052}H_{2105}$ 、 $C_{1054}H_{2109}$ 、 $C_{1056}H_{2113}$ 、 $C_{1058}H_{2117}$ 、 $C_{1060}H_{2121}$ 、 $C_{1062}H_{2125}$ 、 $C_{1064}H_{2129}$ 、 $C_{1066}H_{2133}$ 、 $C_{1068}H_{2137}$ 、 $C_{1070}H_{2141}$ 、 $C_{1072}H_{2145}$ 、 $C_{1074}H_{2149}$ 、 $C_{1076}H_{2153}$ 、 $C_{1078}H_{2157}$ 、 $C_{1080}H_{2161}$ 、 $C_{1082}H_{2165}$ 、 $C_{1084}H_{2169}$ 、 $C_{1086}H_{2173}$ 、 $C_{1088}H_{2177}$ 、 $C_{1090}H_{2181}$ 、 $C_{1092}H_{2185}$ 、 $C_{1094}H_{2189}$ 、 $C_{1096}H_{2193}$ 、 $C_{1098}H_{2197}$ 、 $C_{1100}H_{2201}$ 、 $C_{1102}H_{2205}$ 、 $C_{1104}H_{2209}$ 、 $C_{1106}H_{2213}$ 、 $C_{1108}H_{2217}$ 、 $C_{1110}H_{2221}$ 、 $C_{1112}H_{2225}$ 、 $C_{1114}H_{2229}$ 、 $C_{1116}H_{2233}$ 、 $C_{1118}H_{2237}$ 、 $C_{1120}H_{2241}$ 、 $C_{1122}H_{2245}$ 、 $C_{1124}H_{2249}$ 、 $C_{1126}H_{2253}$ 、 $C_{1128}H_{2257}$ 、 $C_{1130}H_{2261}$ 、 $C_{1132}H_{2265}$ 、 $C_{1134}H_{2269}$ 、 $C_{1136}H_{2273}$ 、 $C_{1138}H_{2277}$ 、 $C_{1140}H_{2281}$ 、 $C_{1142}H_{2285}$ 、 $C_{1144}H_{2289}$ 、 $C_{1146}H_{2293}$ 、 $C_{1148}H_{2297}$ 、 $C_{1150}H_{2301}$ 、 $C_{1152}H_{2305}$ 、 $C_{1154}H_{2309}$ 、 $C_{1156}H_{2313}$ 、 $C_{1158}H_{2317}$ 、 $C_{1160}H_{2321}$ 、 $C_{1162}H_{2325}$ 、 $C_{1164}H_{2329}$ 、 $C_{1166}H_{2333}$ 、 $C_{1168}H_{2337}$ 、 $C_{1170}H_{2341}$ 、 $C_{1172}H_{2345}$ 、 $C_{1174}H_{2349}$ 、 $C_{1176}H_{2353}$ 、 $C_{1178}H_{2357}$ 、 $C_{1180}H_{2361}$ 、 $C_{1182}H_{2365}$ 、 $C_{1184}H_{2369}$ 、 $C_{1186}H_{2373}$ 、 $C_{1188}H_{2377}$ 、 $C_{1190}H_{2381}$ 、 $C_{1192}H_{2385}$ 、 $C_{1194}H_{2389}$ 、 $C_{1196}H_{2393}$ 、 $C_{1198}H_{2397}$ 、 $C_{1200}H_{2401}$ 、 $C_{1202}H_{2405}$ 、 $C_{1204}H_{2409}$ 、 $C_{1206}H_{2413}$ 、 $C_{1208}H_{2417}$ 、 $C_{1210}H_{2421}$ 、 $C_{1212}H_{2425}$ 、 $C_{1214}H_{2429}$ 、 $C_{1216}H_{2433}$ 、 $C_{1218}H_{2437}$ 、 $C_{1220}H_{2441}$ 、 $C_{1222}H_{2445}$ 、 $C_{1224}H_{2449}$ 、 $C_{1226}H_{2453}$ 、 $C_{1228}H_{2457}$ 、 $C_{1230}H_{2461}$ 、 $C_{1232}H_{2465}$ 、 $C_{1234}H_{2469}$ 、 $C_{1236}H_{2473}$ 、 $C_{1238}H_{2477}$ 、 $C_{1240}H_{2481}$ 、 $C_{1242}H_{2485}$ 、 $C_{1244}H_{2489}$ 、 $C_{1246}H_{2493}$ 、 $C_{1248}H_{2497}$ 、 $C_{1250}H_{2501}$ 、 $C_{1252}H_{2505}$ 、 $C_{1254}H_{2509}$ 、 $C_{1256}H_{2513}$ 、 $C_{1258}H_{2517}$ 、 $C_{1260}H_{2521}$ 、 $C_{1262}H_{2525}$ 、 $C_{1264}H_{2529}$ 、 $C_{1266}H_{2533}$ 、 $C_{1268}H_{2537}$ 、 $C_{1270}H_{2541}$ 、 $C_{1272}H_{2545}$ 、 $C_{1274}H_{2549}$ 、 $C_{1276}H_{2553}$ 、 $C_{1278}H_{2557}$ 、 $C_{1280}H_{2561}$ 、 $C_{1282}H_{2565}$ 、 $C_{1284}H_{$

0、化11で示される基、

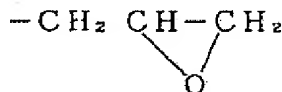
【0 0 1 2】

【化 10】

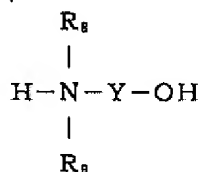


【0013】

【化 1 1】



【0014】 $-\text{CH}_2\text{H}(\text{OH})\text{CCH}_3$ 又は $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (但し、 $n=1\sim 9$ の整数)、AはO又はNH、XはBr、Cl、I、 CH_3SO_4 又は $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 、BはNa、K、Li、 NH_4 、



(但し、R₈、R₉ は同一でも異なるものでもよく、H又は-Y-OH、YはCH₂ ~C₇H₁₄の直鎖又は分岐鎖アルキレン基、或は少なくとも1個のヒドロキシメチル基で置換された直鎖又は分岐鎖アルキレン基)、下記の化12、化13、化14、化15、化16で示される基、

[0 0 1 5]

【化 1 2】



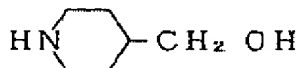
【 0 0 1 6 】

【化 1 3】



【0017】

【化 1 4】



【0018】

【化 1 5】



【0019】

【化 1 6】



【0020】 H_3CNH_3 又は $\text{H}_3\text{CN}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ である。

【0021】上記の両性イオン系樹脂は、各繰返し単位に対応する塩基性を兼ね合した後に四価カルボン化及

6

びアニオン化を行う方法、各単量体を四級カチオン化及びアニオン化した後にその他の単量体と共重合を行う方法、四級カチオン化後の単量体、アニオン化されていない未変性の単量体、その他の単量体とを共重合した後にアニオン化を行う方法、アニオン化後の単量体、四級カチオン化されていない未変性の単量体、その他の単量体とを共重合した後に四級カチオン化を行なう方法等により、得ることができる。各単量体は親水性溶媒中で共重合させる。

10 【0022】本発明で使用するのに適当な親水性溶媒の具体例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール並びにエチレングリコール等の炭素数1～4の脂肪族1～4価のアルコール、及びエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、酢酸メチル、ジメチルホルムアミド等がある。

【0023】上記親水性溶媒は、含水状態のものでもよく、含水の程度は、使用する全量単体が所定濃度に溶解する範囲内で自由である。含水親水性有機溶媒の具体例としては、95%エチルアルコール等がある。

20 【0024】重合は、通常の溶液重合法、例えば、各単量体を前記溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に加熱攪拌する方法によって行なう。重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が好ましい。

【0025】一般式(I)で示される四級カチオン化された繰り返し単位Aの四級カチオン化前の単量体としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジブロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブロピルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジブロピルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ジブロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジブロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブロピルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、等があり、単独又は併用で使用することができる。なお、上記及び下記(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタアクリレートを意味し、(メ

タ) アクリルアミドは、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

【0026】四級カチオン化剤としては、メチルクロライド、メチルブロマイド、メチルヨード、エチルクロライド、エチルブロマイド、プロピルクロライド、プロピルブロマイド、ブチルクロライド、ブチルブロマイド、エチレンクロルヒドリン、エチレンブromヒドリン、プロピレンクロルヒドリン、プロピレンブromヒドリン、エピクロルヒドリン、エピブromヒドリン、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ポリエチレングリコールモノエボキシド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等があり、単独又は併用で使用することができる。

【0027】本発明において、前記繰返し単位Aが10モル%未満のときは、形成フィルムの水溶性や共重合体樹脂液の水希釈性が不良となり、帯電防止性も不十分で平滑性も不良となり、さらにソーブフリーでのエアゾールフォームの形成も不良となる。また、前記繰返し単位Aが30モル%を越えると、吸湿性が大きくなり、セツト力が低下し、形成フィルムは粘着性を生じるようになり、洗髪性も不良となる。

【0028】一般式(II)で示されるアニオン化された繰返し単位Bのアニオン化される前の単量体、及び一般式(III)で示されるカルボキシル基を有する繰返し単位Cの単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸があり、単独又は併用で使用することができる。

【0029】アニオン化剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシメチルアミノエタノール、ピペリジン、3-ピペリジンメタノール、ピロリジン、3-ヒドロキシピロリジン等があり、単独又は併用で使用することができる。

【0030】本発明において、前記繰返し単位Bと繰返し単位Cの合計が5モル%未満のとき、ソーブフリーでのエアゾールフォームの形成が不良となり、洗髪性も不良となる。また、前記繰返し単位の合計が30モル%を越えると、形成フィルムの水溶性が不良となり、吸湿性も大きくなり、セツト力が低下する。

【0031】その他の繰返し単位Dは、形成フィルムに適度な硬度、柔軟性、水溶性等を付与し、その配合量は40～85モル%である。該繰返し単位Dに対応する単量体としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の、繰返し単位Aに対応する変性前の全ての単量体、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ターシャリーブチル(メタ)アクリルアミド、N-ターシャリオクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、アクリロイルモルホリン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等があり、単独又は併用で使用することができる。

【0032】モル比率|繰返し単位Aのモル%/(繰返し単位Bのモル%+繰返し単位Cのモル%)|は(100/100)～(100/50)であり、該モル比率が前記範囲より低くなると形成フィルムの水溶性が不良となると共に共重合体の水希釈性も不良となり、また前記範囲より高くなるとソーブフリーでのエアゾールフォームの形成が不良となる。

【0033】モル比率|繰返し単位Bのモル%+繰返し単位Cのモル%|/繰返し単位Bのモル%|は(100/85)～(100/30)であり、該モル比率が前記範囲より低くなると形成フィルムの水溶性が不良となると共に共重合体の水希釈性も不良となり、また前記範囲より高くなるとソーブフリーでのエアゾールフォームの形成が不良となり、形成フィルムの水溶性、洗髪性も不良となる。

【0034】
【実施例】以下、本発明を実施例に基き、比較例と対比して説明する。各実施例及び比較例に使用した樹脂の合成方法は次の通りである。

【0035】〔樹脂の重合方法〕還流冷却器、温度計、滴下ロート、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、各繰返し単位に対応する単量体100部、エチルアルコール80部、アゾビスイソブチロートリル10部を加え、実施例及び比較例に示すように、

下に5時間重合を行なう。

【0036】〔共重合物の四級カチオン化方法〕上記重合反応に続いて、四級カチオン化剤のエチルアルコール溶液を滴下ロートより滴下する。四級カチオン化剤がガス体のときは、樹脂液中にガスを注入する。その後、窒素気流下、70～80℃にて5時間加熱し、四級カチオン化反応を行なう。

【0037】〔共重合物のアニオン化反応〕上記四級カ

	分子量	実施例1		比較例1	
		モル%	重量部	モル%	重量部
DMAEMA *1	157	10	15.7	5	7.9
アクリル酸	72	5	3.6	5	3.6
MMA *5	100	60	60.0	60	60.0
HEA *11	116	5	5.8	5	5.8
MOEMA *12	130	10	13.0	10	13.0
アクリルアミド	71	10	7.1	15	10.7
小 計		100	105.2	100	101.0
エチルプロマイド	109	10	10.9	5	5.5
ジエタノールアミン	105	4	4.2	4	4.2

【0039】〔実施例2および比較例2〕

	分子量	実施例2		比較例2	
		モル%	重量部	モル%	重量部
DMA PMA *2	171	30	51.3	35	59.9
メタクリル酸	86	20	17.2	20	17.2
MMA *5	100	30	30.0	30	30.0
IBMA *8	142	15	21.3	10	14.2
LMA *9	254	5	12.7	5	12.7
小 計		100	132.5	100	134.0
プロピルクロライド	78.5	30	23.6	35	27.5
モルホリン	87	15	13.1	15	13.1

【0040】〔実施例3及び比較例3〕

	分子量	実施例3		比較例3	
		モル%	重量部	モル%	重量部
DMAEMAM*3	156	10	15.6	10	15.6
アクリル酸	72	5	3.6	3	2.2
MMA *5	100	30	30.0	30	30.0
EMA *6	114	20	22.8	20	22.8
TBA *10	128	10	12.8	10	12.8
MOEMA *12	130	20	26.0	20	26.0
メタクリルアミド	85	5	4.3	7	6.0
小 計		100	115.1	100	115.4
メチルクロライド	50.5	10	10.1	5	5.1
AMPD *15	105	4	4.2	4	4.2

【0041】〔実施例4及び比較例4〕

	分子量	実施例4		比較例4	
		モル%	重量部	モル%	重量部
DMA PMA *2	171	30	51.3	35	59.9

チオン化反応に続いて、水溶性塩基性物質の水溶液又はエチルアルコール溶液を添加する。無機系塩基性物質を使用するときは、アルコール含有量の低下が必要であり、アルコールを水に置換するためのアルコール回収の工程も必要となる。得られた樹脂液は、固型分40%となるように、エチルアルコール又は水で希釈し調製する。

【0038】〔実施例1及び比較例1〕

(7)

特開平6-128337

11					12	
メタクリル酸	86	30	25.8	35	30.1	
EMA	*6 114	20	22.8	15	17.1	
IBMA	*8 142	15	21.3	15	21.3	
アクリルアミド	71	5	3.6	5	3.6	
小 計			100	124.8	100	123.4
ジメチル硫酸	126	30	37.8	30	37.8	
AEPD	*16 119	18	21.4	18	21.4	

【0042】〔実施例5及び比較例5〕

			実施例5		比較例5	
分子量			モル%	重量部	モル%	重量部
DMAPAAM*4	156	20	31.2	20	31.2	
アクリル酸	72	20	14.4	20	14.4	
MMA	*5 100	30	30.0	30	30.0	
BMA	*7 142	10	14.2	10	14.2	
TBA	*10 128	10	12.8	10	12.8	
EOEMA	*12 158	10	15.8	10	15.8	
小 計			100	118.4	100	118.4
エチルプロマイド	109	20	21.8	20	21.8	
AMP	*14 89	16	14.2	19	16.9	

【0043】〔実施例6及び比較例6〕

			実施例6		比較例6	
分子量			モル%	重量部	モル%	重量部
DMAEMAM*3	156	20	31.2	20	31.2	
メタクリル酸	86	20	17.2	20	17.2	
EMA	*6 114	30	34.2	30	34.2	
BMA	*7 142	20	28.4	20	28.4	
EOEMA	*13 158	10	15.8	10	15.8	
小 計			100	126.8	100	126.8
メチルクロライド	50.5	20	10.1	20	10.1	
AMPD	*15 105	6	6.3	4	4.2	

【0044】〔註〕

*1 : DMAEMA : ジメチルアミノエチルメタクリレート
 *2 : DMAPMA : ジメチルアミノプロピルメタクリレート
 *3 : DMAEMAM : ジメチルアミノエチルメタクリルアミド
 *4 : DMAPAAM : ジメチルアミノプロピルアクリルアミド
 *5 : MMA : メチルメタクリレート
 *6 : EMA : エチルメタクリレート
 *7 : BMA : ブチルメタクリレート
 *8 : IBMA : イソブチルメタクリレート
 *9 : LMA : ラウリルメタクリレート
 *10 : TBA : ターシャリーブチルアクリレート
 *11 : HFA : ヒドロキシエチルアクリレート

*12 : MOEA : メトキシエチルアクリレート
 *13 : EOEMA : エトキシエチルメタクリレート
 *14 : AMP : アミノメチルプロパノール
 *15 : AMPD : アミノメチルプロパンジオール
 *16 : AEPD : アミノエチルプロパンジオール

【0045】〔性能評価〕次に、上記合成方法によって得られた樹脂液を使用して、エアゾールフォーム、ノンガスミスト及びカラーフォームを下記の処方調製し、下記の試験及び評価方法によって性能を評価し、エアゾールフォーム及びノンガスミストについての結果を表1に、カラーフォームについての結果を表2に示す。

【0046】〈エアゾールフォームの組成〉

樹脂固型分 4重量部
 エチルアルコール 8重量部
 精製水 80重量部
 LPG 8重量部

13

合計	100重量部
【0047】〈ノンガスマストの組成〉	
樹脂固型分	2重量部
エチルアルコール	78重量部
精製水	20重量部

合計	100重量部
【0048】〈カラーフォームの組成〉カラーベースを	
ボールミルにて処理後、カラーフォームを調製する。	
【0049】(カラーベース)	
合成樹脂液(固形分40%)	50重量部
カーボンブラック	10重量部
精製水	20重量部
エチルアルコール	20重量部

合計	100重量部
【0050】(カラーフォーム)	
カラーベース	10重量部

*

$$\text{カールリテンション (\%)} = \frac{L - L_t}{L - L_0} \times 100$$

L : 試験片を伸ばしたときの長さ (L = 22 cm)
 L₀ : 恒温・恒湿乾燥器に入れる前における試験片の先端の位置

L_t : 恒温・恒湿乾燥器中に放置し、6時間経過後における試験片の先端の位置

【0052】(2) フレーキング

前記ノンガスマスト組成の溶液をノンガスマスト用容器に入れ、セット力評価に使用した毛髪と同様の約1.8g、22cmの毛髪に、前後6回噴霧し、約1時間風乾後、櫛でといたときに脱落した樹脂の量を下記のように評価した。

○ : 脱落殆どなし、△ : 脱落少ない、× : 脱落多い

【0053】(3) 平滑性

前記(2)項の試験に際して櫛どおりの難易度を下記のように評価した。

○ : 櫛どおり容易、△ : 櫛どおりやや難、× : 櫛どおり難

【0054】(4) 感触

フレーキング評価の場合と同様に作成した毛髪に、手で触れたときの感触を下記のように評価した。

○ : 柔軟で手触りがよい、△ : ごわつき感又はべたつき感が少しある、× : ごわつき感又はべたつき感が強い

【0055】(5) ブロッキング

フレーキング評価と同様、ノンガスマストを使用し、ガラス板(5cm×10cm)に3回噴霧し、約2時間風乾後、50℃にて30分間、乾燥器で乾燥する。上記ガラス板を30℃、90%RHに調整した恒温・恒湿乾燥器に一昼夜放置後、指触にて下記のように評価した。

○ : 粘着なし △ : 粘着少しあり × : 粘着多

14

*精製水	75重量部
エチルアルコール	7重量部
LPG	8重量部

合計	100重量部
----	--------

【0051】〈試験及び評価方法〉

(1) セット力(カールリテンション)

市販品シャンプーで洗髪後、市販品リンスで処理し、風乾した長さ22cm、重さ約1.8gの毛髪に、エアゾールフォームのゴルフボール程度の量を塗布し、泡を指でならした後、直径1.2cmのカーラーに巻き、50℃にて1時間乾燥し、デシケータ中で冷却してから螺旋状にほどこいて、垂直に立てたガラス板(0.5cmごとに目盛りを付けたもの)に取り付け、30℃、90%RHに調湿した恒温・恒湿乾燥器中に放置し、6時間経過後における試験片の先端の位置を記録し、下記の式に基づいてカールリテンションを測定した。

$$\text{カールリテンション (\%)} = \frac{L - L_t}{L - L_0} \times 100$$

【0056】(6) フィルム溶解性(水及び0.5%シャンプー水溶液)

樹脂固型分8%、水20%、エチルアルコール72%の溶液を調製し、底面10cm×10cm、高さ1cmのテトロンフィルムに8g投入し、一昼夜風乾後、50℃にて30分間乾燥し、約0.5cm×0.5cmの大きさに採取し、試験に使用した。

(6-1) 水溶性 : 試験管に35℃の温水、約10ccを入れ、フィルムを投入し、溶解するまでの時間を測定した。

○ : 60分未満、△ : 1~2時間、× : 2時間以上

(6-2) シャンプー水溶液溶解性 : アニオン系市販シャンプーの0.5%水溶液を調製し、上記水溶性の場合と同様に、35℃にて溶解するまでの時間を測定した。

○ : 90分未満、△ : 3時間未満、× : 3時間以上

【0057】(7) 泡質

エアゾールフォームのうずら卵程度の量をガラス板上に噴霧し、指で泡を押し、泡の弾力性を下記のように評価した。

○ : 弾力性あり、△ : 弾力性にやや欠ける、× : 弾力性なし

【0058】(8) 起泡性

エアゾールフォームのうずら卵程度の量を濾紙上に噴霧し、泡状態の持続性を観察し、下記のように評価した。

○ : 30秒以上、殆ど変化なし、△ : 10~30秒で縮小傾向あり、× : 噴霧と同時に消泡

【0059】(9) カラーフォームの粘着性

脱色毛髪10cm、約1gの毛束に、うずら卵程度の量を塗布し、ドライヤー(温風)にて乾燥後の毛髪について

て、粘着性を指触で下記のように評価した。

○：粘着なし、△：粘着少しあり、×：粘着大

【0060】(10) カラーフォームの洗髪性

アニオン系市販シャンプーの0.5%水溶液を調製し、前記(9)項の試験に用いたものと同様の乾燥後の毛髪を35℃にて洗浄し、水洗後、乾燥し、脱落の程度を下記のように評価した。

○：残留物なし、△：残留物少量、×：残留物多量

【0061】(11) カラーフォームの耐水性

前記(9)項の試験に用いたものと同様の乾燥後の毛髪を40℃の水に30秒間浸漬後、毛髪を取り出し、白色布にてしごき、白色布への色落ちの程度を下記のように評価した。

○：色落ちなし、△：色落ち少しあり、×：色落ち多い

【0062】(12) カラーフォームの耐摩性

前記(9)項の試験に用いたものと同様の乾燥後の毛髪を摩擦堅牢度試験機(JIS P-8136)の上部に*

*固定し、白色綿布をテーブルに固定し、荷重300gで30回摩擦し、綿布への色落ちの程度を下記のように評価した。

○：着色殆どなし、△：やや着色あり、×：着色大

【0063】(13) カラーフォームの泡質

カラーフォームのうずら卵程度の量をガラス板上に噴霧し、指で泡を押し、泡の弾力性を下記のように評価した。

○：弾力性あり、△：弾力性にやや欠ける、×：弾力性なし

【0064】(14) カラーフォームの起泡性

カラーフォームのうずら卵程度の量を濾紙上に噴霧し、泡状態の持続性を観察し、下記のように評価した。

○：30秒以上、殆ど変化なし、△：10～30秒で縮小傾向あり、×：噴霧と同時に消泡

【0065】

【表1】

	セ ット 力 %	フ レ ー キ ン グ	平 滑 性	感 触	ブ ロ ッ キ ン グ	溶 解 性		泡 質	起 泡 性
						温 水	シ ャ ン プ ー		
実施例1	82	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	78	△	△	○	○	△	△	△	△
実施例2	80	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例2	72	○	△	×	×	×	×	○	○
実施例3	85	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例3	80	○	○	○	○	○	△	△	△
実施例4	81	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例4	75	○	△	△	△	×	△	○	○
実施例5	85	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例5	73	○	△	×	×	×	×	○	○
実施例6	85	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例6	85	○	○	○	○	△	△	×	△

【0066】

【表2】

	粘着性	洗髪性	耐水性	耐摩性	泡 質	起泡性
実施例 1	○	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	○	○	△	△
実施例 2	○	○	○	○	○	○
比較例 2	×	×	×	△	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○
比較例 3	○	△	○	○	△	△
実施例 4	○	○	○	○	○	○
比較例 4	△	△	△	△	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○
比較例 5	△	×	×	△	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○
比較例 6	○	△	○	○	×	△

【0067】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る整髪用樹脂は、ソープフリーでエアーズールフォームを形成し、粘

着及びフレーキングがなく、平滑性に優れ、高温・高湿下において、優れたセット力を発揮し、しかもその感触を損なわない整髪効果を奏することができる。